

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—167448

⑪ Int. Cl.³
C 03 C 17/30
G 02 B 1/10

識別記号 庁内整理番号
8017—4G
8106—2H

⑬ 公開 昭和58年(1983)10月3日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 低反射率ガラス

横浜市緑区大熊町39

⑮ 特 願 昭57—49966

⑯ 発 明 者 山岸展幸

⑰ 出 願 昭57(1982)3月30日

横浜市旭区鶴ヶ峰2—59—1

⑱ 発 明 者 小田吉男

⑰ 出 願 人 旭硝子株式会社

横浜市保土ヶ谷区上菅田町435

東京都千代田区丸の内2丁目1
番2号

⑱ 発 明 者 松尾仁

⑱ 代 理 人 弁理士 内田明 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

低反射率ガラス

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式 $(R_f Q)_a Si X_b Y_c - a - b$

[但し、上記一般式において、 R_f は炭素数1～20個のポリフルオロアルキル基であつてエーテル結合を1個以上含んでいてもよい、 Q は二価の有機基、 X は低級アルキル基、 Y はハロゲン、アルコキシ基又は $RCOO^-$ (但し、 R は水素原子又は低級アルキル基)、 a は1～3の整数、 b は0又は1～2の整数を示す。]

で表わされるポリフルオロアルキル基含有シラン化合物又は該化合物の部分加水分解縮合物からなる厚さ1 μ 以下の薄膜をガラス表面に形成したことを特徴とする低反射率ガラス。

(2) R_f が炭素数1～20個のパーフルオロアルキル基である特許請求の範囲第1項記載の

低反射率ガラス。

(3) R_f が CF_3 、 CF_2 、 CF_2O 、 $\begin{array}{c} CF_3 \\ | \\ CF_2O \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} CF_3 \\ | \\ CF_2O \end{array}$ (但し、 m は1以上の整数)である特許請求の範囲第1項記載の低反射率ガラス。

3. 発明の詳細な説明

本発明はガラス表面の反射性を低下させた低反射率ガラスに関し、更に詳しく言へば、ポリフルオロアルキル基含有シラン化合物又は該化合物の部分加水分解縮合物からなる薄膜をガラス表面に形成した低反射率ガラスに関する。

建築物の窓ガラス、車両の窓ガラス、ガラスドアー、ショーウィンドー、ショーケース、光学レンズ、光学機器類のガラス、メガネレンズなどは太陽光、照明光の反射によるギラツキや眩しさ、あるいは周囲の景観が映り、透視性や透明性に支障をもたらしている。

一方、近年省エネルギー政策から太陽光の利用が進められ、集熱効率を向上させた太陽集熱器が開発されているが、効率を増大するには

装置部に用いるガラスなどの透光材料の反射損失を除去又は低減化させ、大抵のエネルギーを通過させることが必要となつている。

従来から、ガラス表面の反射防止法は光学部品を中心に開発が進められていて、ガラス表面に金属酸化物、金属フッ化物、金属窒化物などの薄膜を設ける真空蒸着法が光学レンズ、メガネレンズ、フィルターなどに実用化されている。又、ガラス表面に高分子物質からなる低反射処理剤を塗布、吹付け、あるいは浸漬することにより処理剤の塗膜を形成する吹付け法、浸漬法などが提案されている。

しかしながら、上記方法において、真空蒸着法は装置の機構上及びコスト面から適応物品は小型精密光学部品に限定され、又、連続的製造には適していない。低反射処理剤の塗膜を吹付け法、浸漬法により形成する方法では、形成された低反射塗膜が、ガラスの洗浄作業により剥離するなど耐久性あるいは耐候性に欠点がある。本発明者は、上記の如き問題点の認識に基づ

いて、ガラスの透視性、透明性を損うことなく、吹付け法、浸漬法などの方法によつてガラス表面に低反射処理剤の薄膜を形成し、その性能が長期にわたり持続され得る低反射率ガラスを提供すべく、種々研究、検討を重ねた結果、ポリフルオロアルキル基含有化合物（以下、Rf基含有化合物と略す）はフッ素原子の分極率が小さく、従つて屈折率も低く、例えば C_8F_{18} の屈折率（25℃、以下同じ）は 1.271、 $(C_8F_8)_3N$ は 1.290、 $(CF_2=CF_2/CF_2OCF=CF_2)$ の重合体は 1.330 であり、ガラス表面に薄膜を形成することにより低反射率ガラスが得られることを見出した。

即ち、Rf基含有化合物の薄膜をガラス表面に形成することによりガラス表面の反射率を低下させ得ること、更に、Rf基含有化合物をガラス表面に強固に接着して、低反射性を長期間にわたり持続するためにはガラス表面の $SiOH$ 基と反応する $-Si-O-R$ 、 $-Si-Hal$ （Hal はハロゲン）の存在が好ましく、 $-Si-O-R$ は水の存在

で加水分解し、架橋反応を起こし、ガラス表面の $SiOH$ と反応してガラス表面に化学的に接着することが可能となる。而して、Rf基含有化合物とシラン化合物との反応により合成されるRf基含有シラン化合物はガラス表面の低反射処理剤として有用であり、ガラスに強固に接着することから耐久性、耐候性が向上するという事実を見出したものである。

かくして、本発明は上記知見に基づいて完成されたものであり、一般式 $(RfQ)_aSiXbYc-a-b$ [但し、上記一般式において、Rfは炭素数1～20個のポリフルオロアルキル基であつてエーテル結合を1個以上含んでいてもよい、Qは二価の有機基、Xは低級アルキル基、Yはハロゲン、アルコキシ基又は $RCOO^-$ （但し、Rは水素原子又は低級アルキル基）、aは1～3の整数、bは0又は1～2の整数を示す]で表わされるRf基含有シラン化合物又は該化合物の部分加水分解縮合物からなる厚さ1μ以下の薄膜をガラス表面に形成したことを特徴と

する低反射率ガラスを新規に提供するものである。

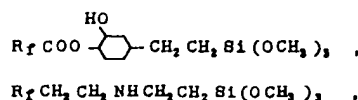
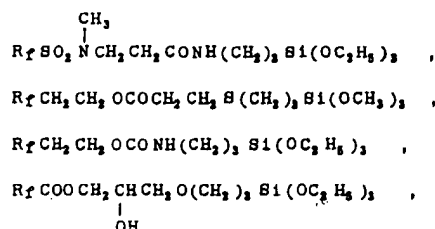
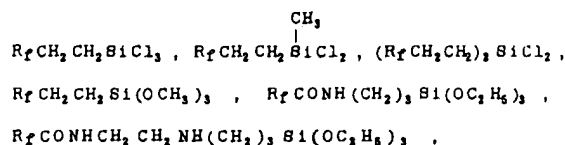
本発明における低反射率ガラスの低反射処理剤は上記の如き一般式で表わされるRf基含有シラン化合物からなるが、Rfは炭素数1～20個のポリフルオロアルキル基あるいはエーテル結合を1個以上含む

$CF_3CF_2CF_2-(CF_2CF_2O)_mCF_2-$ であるのが望ましく、特に炭素数4～12個のポリフルオロアルキル基、mは2～10個の整数であるのが好適である。Qは二価の有機基であり、Xは炭素数1～4の低級アルキル基が選定される。Yはハロゲン、アルコキシ基又は $RCOO^-$ でRは水素又は低級アルキル基であり、Yは好ましくは $-Cl$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 CH_3COO^- 、 $C_2H_5COO^-$ が選定される。aは1～3の整数であり、bは0又は1～2の整数である。

上記一般式のRf基含有シラン化合物は種々の方法あるいは経路で入手され得るが、例えば

$R_f Q$ 化合物と $RSiY_3$ 化合物との反応を含む工程によつて合成される。かかる合成反応は活性水素をもたない溶媒を使用してもよく、反応温度は $0 \sim 150^\circ\text{C}$ 、反応時間は $1 \sim 50$ 時間で行われる。

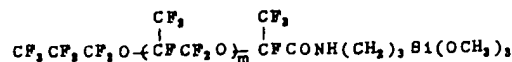
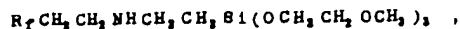
本発明において、上記一般式の R_f 基含有シラン化合物としては、例えば



き溶剤溶液を調製しエアゾール噴射剤を添加して適当な容器に充填すればよい。

R_f 基含有シラン化合物は溶剤に対して $0.1 \sim 10$ 重量％溶液として調製されるが、ガラス表面に形成される薄膜の厚さの関係から $0.5 \sim 2$ 重量％溶液であるのが好ましい。而して、ガラス表面にかかる R_f 基含有シラン化合物からなる薄膜の形成方法は、既知の吹付け法、浸漬法などが採用され得る。ここで低反射率ガラスとして望ましい薄膜の厚さは 1μ 以下であり、好ましくは $0.05 \sim 0.5 \mu$ であるが、形成される薄膜の厚さは処理条件によつて決定され、例えば、浸漬法では濃度と引上速度との関係で決定される。塗布法は 100% 相対湿度下、 100°C 以上の温度で 20 分間以上の処理を施すことにより、 R_f 基含有シラン化合物のガラス表面への接着を強固なものとし、好適な低反射率ガラスが得られる。

本発明の低反射率ガラスの可視光における反射率は $0.7 \sim 0.9\%$ であり、通常のソーダ石灰



が挙げられる。

かくして得られる R_f 基含有シラン化合物は、ガラスの低反射処理剤として優れた効果を示すが、更に、撥水撥油性能も優れている。該化合物は、単独で用い得るが、エチルシリケート、クロロシラン、コロイダルシリカ、シランカップリング剤などを 1 粒又は 2 粒以上混合して用いることも可能である。ガラス表面への使用型態は常法に従つて、溶剤溶液、乳濁液、エアゾールなど任意の型態に調製され得るが、更に他の R_f 基含有化合物、ブレンダーなどを混合してもよく、又、帯電防止剤、架橋剤など適宜添加剤を添加して使用することもできる。例えば、溶剤溶液型のは R_f 基含有シラン化合物を塩素系あるいはフッ素系など適当な有機溶剤の 1 粒又は 2 粒以上の混合溶媒中に溶解させて調製される。又、エアゾール型のは上記の如

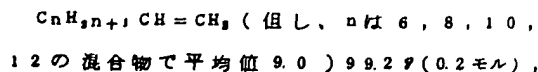
ガラスの 4.2% に対し優れた効果が認められる。

本発明の低反射率ガラスの用途は特に限定されることなく、粒々の例が挙げられ、例えば建築物の窓ガラス、車両の窓ガラス、ガラスドア、ショーウィンドー、ショーケース、光学機器部のガラス、太陽光集光用ガラスなどに適用される。

本発明の低反射率ガラスの評価法は次の通りである。即ち、反射率は自配分光光度計正反射光測定付回転台（日立製作所製：323型）を使用して波長 540 nm の入射角 5° における反射率を測定することにより行い、薄膜の厚さは“タリステップ”（Rank Taylor Hobson 社製）を使用して針圧を測定することにより行つた。

次に本発明の実施例について、更に具体的に説明するが、この説明が本発明を限定するものでないことは勿論である。

合成例 1.



HSiCl_3 32.5 g (0.24 モル), $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.052 g を温度計, 攪拌機, 冷却管を装着した内容積 200 ml の四つ口フラスコに入れ、乾燥窒素気流下でゆつくり攪拌しながら 80℃ で 20 時間反応させた。反応終了後、蒸留することにより反応生成物を得た。反応生成物はガスクロマトグラフィーで分析すると

$\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ であり、それへの転化率は 95% であつた。

合成例 2

合成例 1 の反応生成物 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ 63.2 g (0.1 モル), メタノール 20 g を混合し、乾燥窒素をバブリングして生成する HCl を除去しながら反応させた。この反応の終点は生成した HCl を定量化して把握した。反応終了後過剰のメタノールを留去して反応生成物を得た。反応生成物はガスクロマトグラフィーで分析すると $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ であり、それへの転化率は 100% であつた。

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{1/2}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ であり、それへの転化率は 100% であつた。

合成例 5

$\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ (n は 6, 8, 10, 12 の混合物であり 平均値 9.0) 113.6 g (0.2 モル), $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 39.2 g (0.2 モル), アゾビスイソブチロニトリル 4.6 g, 乾燥ベンゾトリフルオリド 150 g を温度計, 攪拌機, 冷却管を装着した内容積 300 ml の四つ口フラスコに入れ、乾燥窒素気流下、60℃ で 20 時間反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーで分析すると $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ であり、それへの転化率は 100% であつた。

実施例 1

合成例 1 の反応生成物 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ (但し n は 6, 8, 10, 12 の混合物であり、平均値 9.0) 5 g をフロン (旭硝子社製: R-113) : アセトン = 3 : 1 重量比の混合溶媒で希釈し

合成例 3

$\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$ (n は 6, 8, 10, 12 の混合物であり 平均値 9.0) 111.2 g (0.2 モル), $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 44.2 g (0.2 モル), 乾燥テトラヒドロフラン 150 g を、温度計, 攪拌機, 冷却管を装着した内容積 300 ml の四つ口フラスコに入れ、乾燥窒素気流下でゆつくり攪拌しながら還流温度 (約 60℃) で 5 時間反応させた。テトラヒドロフランを留去し反応生成物を得た。反応生成物はガスクロマトグラフィーで分析すると $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ であり、それへの転化率は 100% であつた。

合成例 4

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{1/2}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$ 69.0 g (0.1 モル), $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 22.1 g (0.1 モル), 乾燥テトラヒドロフラン 150 g を合成例 3 と同様の方法で反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフィーで分析すると

で 500 g とした溶剤溶液を調製した。別に洗剤及びアセトンで洗浄し、1% 塩酸溶液に浸漬後、乾燥したガラス板 (ソーダ石灰ガラス, 5 × 5 cm) を用意して、500 ml のビーカー中に 400 g 入った上記調製済みの溶剤溶液中に浸漬し、引上速度 50.0 cm/分 で引上げた後、100% 相対湿度中、160℃ で 1 時間キュアリングした。処理後、ガラス表面に形成された薄膜の厚さを測定し、次に反射率を測定した。測定結果を第 1 表に示す。

実施例 2 ~ 5

実施例 1 の反応生成物を合成例 2 ~ 5 の反応生成物に変えた他は実施例 1 と同様の方法で溶剤溶液を調製し、その中にガラス板を浸漬、引上、キュアリング後、薄膜の厚さ及び反射率を測定した。測定結果を第 1 表に示す。

比較例

実施例 1 で使用したと同様のガラス板を用意し、反射率を測定した。測定結果を第 1 表に示す。

第 1 表

	化 合 物	膜 厚 (μ)	反射率 (%)
実施例1	$C_nF_{2n+1}CH_2CH_2SiCl_3$ ($n: 9$, 以下同)	0.1	0.7
2	$C_nF_{2n+1}CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$	0.1	0.7
3	$C_nF_{2n+1}CONH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$	0.1	0.8
4	$CF_3CF_2CF_2O-\overset{\overset{CF_3}{ }}{CF}CF_2O-\overset{\overset{CF_3}{ }}{CF}CONH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$	0.1	0.9
5	$C_nF_{2n+1}CH_2CH_2OCOCH_2CH_2S(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$	0.1	0.7
比較例	—		4.2